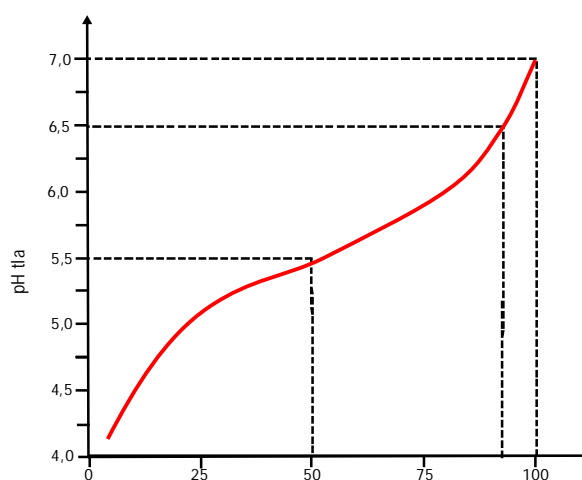


# pH vrijednost tla

Prof. dr. sc. Vladimir Vukadinović i izv. prof. dr. sc. Vesna Vukadinović

Reakcija tla se mjeri i iskazuje kao pH-vrijednost koja je pokazatelj niza veoma važnih agrokemijskih (fizikalnih, kemijskih i bioloških) svojstava tla važnih za rast i razvitak bilja te visinu i kakvoću prinosa. *pH vrijednost tla*, kao i njegov *oksidno-redukcijski potencijal*, određen je podjednako mineralnim i organskim dijelom tla. Kemijski gledano, pH-vrijednost predstavlja negativan dekadski logaritam koncentracije slobodnih vodikovih iona u tlu (električno nabijeni atomi vodika, H<sup>+</sup>), odnosno njihovog *aktiviteta*. Redoks potencijal ( $p_e$ ) je mjera *aktiviteta elektrona*, odnosno *elektromotorna sila* ili *potencijal zamjene* iona u vodenoj fazi tla. Kada je  $p_e$  negativnog predznaka (suvišak elektrona), uvjeti su redukcijski (nizak pH), dok pozitivni  $p_e$  (visok pH) podržava procese oksidacije (razgradnje) u tlu.

U procesu *pedogeneze* (nastajanja i starenja tla) dolazi do promjene sadržaja alkalijskih i zemno alkalijskih metala, tako da ispiranje lužina (najčešće kalcijevih iona) izaziva promjenu tla u kemijskom, ali i fizičkom pogledu. Smatra se da ispiranje lužina s tijela adsorpcije u tlu započinje kada je godišnja količina oborinskog taloga veća od ~650 mm. U tom slučaju na adsorpcijskom kompleksu tla dolazi do zamjene lužnatih iona vodikovim i kiselost tla postupno raste. Također, pH je u gornjih 5 cm površine tla često niži za 0,5 do 1,0 pH jedinice prema ostalom dijelu rizosfere, najčešće zbog dušične gnojidbe i povećanog sadržaja N. Zakišeljavanje tla, pored intenzivne gnojidbe, može izazvati i *industrijska polucija*, posebice kisele kiše u širem području velikih energetskih postrojenja, ali uzrok mogu biti i prirodni procesi.



Slika 1. Utjecaj zasićenosti bazama adsorpcijskog kompleksa na pH tla

Proces zakišeljavanja je vrlo štetan (odmah iza erozije po globalnim efektima degradacije tala) jer uzrokuje niz problema vezanih za strukturu tala (npr. zbijanje i lošu dreniranost, težu obradu, ispiranje hraniva itd.). U kiselim tlima mineralno-koloidna frakcija (humus i glina) podvrgnuta je dugotrajnom ispiranju, odnosno premještanje u dublje slojeve soluma te nakupljanje gline na određenoj dubini dovodi do stvaranja vodonepropusne zone uz sve izraženije uvjete za dalju redukciju. U takvim okolnostima (pH <5,5) višak H<sup>+</sup> na adsorpcijskom kompleksu aktivira kisele ione aluminijske i željezne koji u većim količinama djeluju otrovno na biljke, blokiraju snabdijevanje fosforom (Slika 3.) i drugim elementima.

Tablica 1. Kategorije aktualne pH-vrijednosti tla

Kategorija pH-reakcije tla	pH-vrijednost
Ekstremno kiselo	3,50-4,50
Vrlo jako kiselo	4,51-5,00
Jako kiselo	5,01-5,50
Umjereno kiselo	5,51-6,00
Slabo kiselo	6,01-6,50
Neutralno	6,51-7,30
Slabo alkalno	7,31-7,80
Jako alkalno	7,81-8,50
Ekstremno alkalno	8,51-9,00

Budući da vodikovi ioni mogu u tlu biti vezani na više načina, kao i različitom čvrstoćom na mineralni i organski dio tla, razlikuje se *aktualna, izmjenjiva i hidrolitička* pH-reakcija tla. Vodikovi, kao i drugih kiselih iona (npr. Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> i dr.) zajedno s baznim (alkalnim) kationima (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> i Na<sup>+</sup>),

kada su *polarno vezani* temeljem razlike električne nabijenosti koloida tla (glina i humus su u našim tlima uvijek nabijeni negativno), zajedno čine *kationski izmjenjivački kompleks* ili KIK. Što je pH tla viši, to je manje kiselih kationa vezanih na adsorpcijski kompleks tla, a učešće alkalnih kationa raste (Slika 1.).

Aktualna pH-reakcija tla je posljedica slobodnih iona u vodenoj fazi tla, najviše vodikovih  $H^+$ , ali i aluminijevih ( $Al^{3+}$ ) te hidroksilnih ( $OH^-$ ). Najveći dio tih iona nalazi se vezan na *koloide* i može se lako zamijeniti drugim ionima (npr. disociranim organskim i mineralnim kiselinama ili kiselim solima) te tada prelaze u vodenu otopinu tla. Aktualna kiselost ili alkalnost tla određuje se *elektrometrijski* (pH-metrom) u vodenoj suspenziji tla, a gradaciju kiselosti, odnosno alkalnosti pokazuje Tablica 1.

Izmjenjiva pH-reakcija ili *supstitucijska kiselost tla* određena je prisutnošću vodikovih ( $H^+$ ) iona i dijelom iona aluminija i željeza koji se djelovanjem neutralnih soli (standardno u otopini  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl) zamjenjuju s adsorpcijskog kompleksa i prelaze u vodenu fazu tla. Budući da kiselost ovog tipa nastaje zamjenom iona na adsorpcijskom kompleksu tla, na nju utječe unošenje većih doza gnojiva u obliku soli kao što su npr.  $(NH_4)_2SO_4$ , KCl itd. Vrijednosti izmjenjive pH reakcije tla obično su niži u odnosu na aktualnu za  $\sim 1$  pH jedinicu. Budući da je pH dekadski logaritam aktiviteta vodikovih iona, to znači da je koncentracija kiselih iona 10 puta veća pri mjerenju u otopini KCl-a. Dakle, kad je razlika u pH-vrijednosti dva tla jedan pH, tlo s nižom vrijednosti je 10 puta kiselije, kad je razlika 2 pH, tlo je 100 puta, a kod razlike 3 pH jedinice, tlo je 1000 puta kiselije.

Izmjenjiva pH-reakcija pruža neposredan uvid u stanje adsorpcijskog kompleksa tla što ukazuje indirektno i na druge uvjete koji određuju hranidbena svojstva tla, pa je njezino određivanje uvijek sastavni dio kemijske analize tla.

U posljednje vrijeme sve se češće koristi određivanje izmjenjive pH-reakcije u otopini kalcijevog-klorida ( $CaCl_2$ ) koncentracije  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ , koja u odnosu na mjerenje u suspenziji tlo/voda omjera 1:5 daje manju sezonsku fluktuaciju, odnosno ovako izmjerena pH reakcija mnogo manje ovisi o trenutnoj vlažnosti tla i koncentraciji soli u njemu. Rezultati mjerenja pH u  $0,01 \text{ mol dm}^{-3} CaCl_2$  su po vrijednosti između supstitucijske kiselosti (u  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  KCl) i aktualne kiselosti (u vodi).

Hidrolitička kiselost tla (označava se  $H_k$  ili  $H_y$ ) utvrđuje se pri neutralizaciji tla više baznim solima pri čemu se svi vodikovi ioni ne zamjenjuju kod iste pH-vrijednosti sredine. Jedan dio ove kiselosti aktiviraju neutralne soli kao što je KCl, a drugi dio soli tipa natrijevog acetata ( $CH_3COONa$ , pH = 8,2) ili kalcijevog acetata (oboje su više bazične soli) koje mogu zamijeniti na adsorpcijskom kompleksu tla većinu iona vodika i aluminija. Najčešća primjena hidrolitičke kiselosti je kod utvrđivanja potreba za kalcizacijom ili kada se želi znati kolika je *ukupna potencijalna kiselost* nekog tla. Hidrolitička kiselost izražava se u  $cmol H^{(+)} kg^{-1}$  tla (što je identično  $mekv H^+/100 g$  tla prema starijem načinu izražavanja).

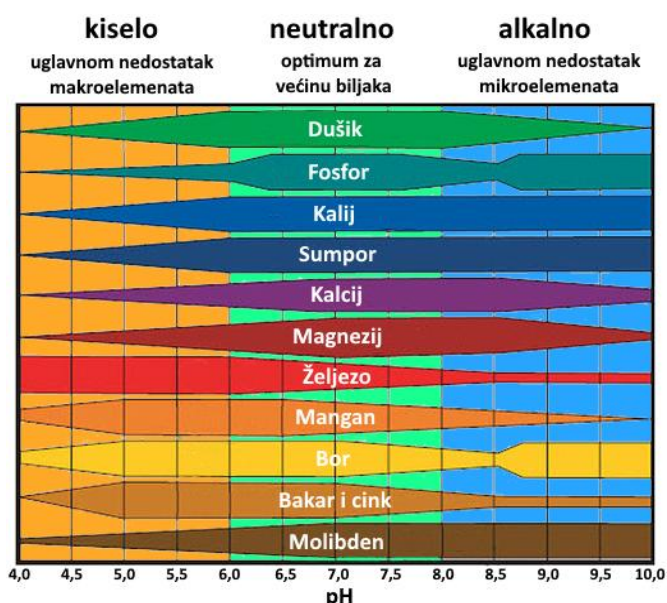
Tablica 2. Relativni prinos usjeva u odnosu na pH tla (veće je bolje)

Adsorpcijski kompleks tla i njegova puferna sposobnost imaju velik značaj u razmatranju pH-reakcije nekog tla i mogućnost usvajanja elemenata biljne ishrane (Tablica 2. i Slike 2. i 3.), odnosno učinkovitost gnojidbe i potreba za kalcizacijom. Npr., u slučaju različite sorpcijske moći dva tla (izražene KIK-om), ali uz istu vrijednost njihove pH reakcije, ta dva tla nisu jednako kisela jer su i različito opskrbljena bazama (prvenstveno ionima kalcija). Zbog toga se potreba kalcizacije mora utvrditi na temelju hidrolitičke kiselosti i kapaciteta za sorpciju kationa (KIK) u tlu, a nikako temeljem elektrometrijskog mjerenja (aktualne i izmjenjive kiselosti).

Usjev	pH tla				
	4,7	5,0	5,7	6,8	7,5
Relativni prinos (0 - 100)					
Kukuruz	34	73	83	100	85
Pšenica	68	78	89	100	99
Soja	65	79	80	100	93
Zob	77	93	99	98	100
Ječam	0	23	80	95	100
Lucerna	2	9	42	100	100

Sposobnost tla da smanji ili onemogući promjenu pH-reakcije (npr. kod unošenja fiziološki kiselih ili lužnatih gnojiva) naziva se puferna moć tla, a procjenjuje se njegovim *pufernim kapacitetom*. Tlo se odupire promjeni pH-reakcije na više načina. Jedan od najznačajnijih mehanizama je vezivanje iona na adsorpcijski kompleks.

Promjena pH-reakcije tla može biti izazvana prirodnim pedoklimatskim čimbenicima, ali i djelovanjem ljudi, odnosno antropogenim čimbenicima, kako agrotehničkim, tako i industrijskim. Od čimbenika koji utječu na



Slika 2. Utjecaj pH reakcije tla na usvajanja biljnih elemenata ishrane

*aridnu* i *semiaridnu* klimu (suhu i polusuhu) u kojima je zbog male količine oborina sporo ispiranje lužina s adsorpcijskog kompleksa. Često alkalna i slana tla (Slika 4.) u suhim uvjetima postaju još jače alkalna zbog jačeg isparavanja vode s površine tla (*evaporacija*). Naime, voda se iz dubljih slojeva „podizne“ s otopljenim baznim ionima, isparava na površini gdje se akumuliraju alkalne soli. Posebice je štetna uloga natrija koji pogoršava fizikalna svojstva tla jer uzrokuje raspad zemljišnih agregata (*disperzija*). Također, natrij povećava moć čvrstog vezivanja vode pa porast osmotske vrijednosti vodene faze tla uzrokuje nedostatak pristupačne vode uz toksičnu učinkovitost viška natrija.

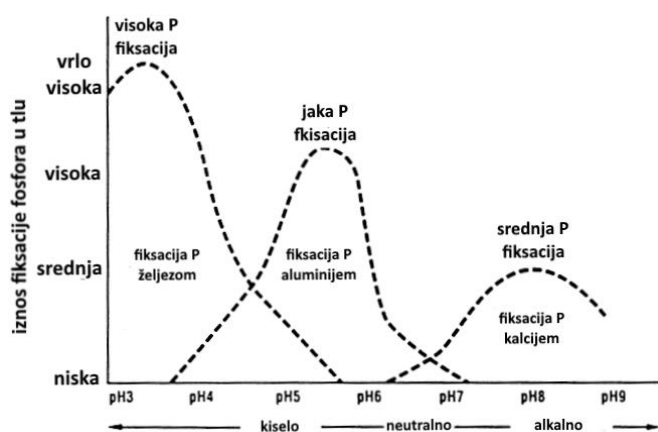
promjenu pH reakcije tla najznačajniji su gnojidba, kalcizacija, neadekvatna agrotehnika (obrada, biljni pokrov i sl.), blizina industrijskih i energetskih postrojenja koja koriste fosilna gnojiva (ugalj, nafta, mazut i dr.) i doprinose pojavi tzv. *kiselih kiša*.

Različite biljne vrste ne podnose jednako efekte kisele reakcije tla (Tablica 3.). Pojedine vrste su osjetljive na nedostatak kalcija ( $\text{Ca}^{2+}$ ), odnosno višak aluminija ( $\text{Al}^{3+}$ ), željeza ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) ili mangana ( $\text{Mn}^{2+}$ ). Npr., šećerna repa loše podnosi nedostatak kalcija, ali je tolerantna na višak mangana, dok krumpir dobro podnosi višak  $\text{Al}^{3+}$  itd. Reakcija tla je značajna i kod pojave nekih gljivičnih oboljenja.

Nasuprot kiselosti, više biljke znatno lošije podnose povećanu alkalnost tla koja je tipična za

Tablica 3. Optimalni pH tla za različite biljne vrste

Usjev/nasad	Optimalni pH	Usjev/nasad	Optimalni pH
Borovnica	4,0 - 4,8	Sudanska tr.	5,5 - 7,0
Krumpir	4,9 - 6,5	Šeć. repa	6,4 - 7,4
Duhan	5,0 - 6,0	Lucerna	6,5 - 8,0
Jagoda	5,0 - 6,5	Pšenica	6,0 - 8,0
Krastavac	5,3 - 6,8	Salata	5,8 - 7,0
Ječam	5,5 - 7,0	Raž	5,0 - 7,0
Jabuka	5,6 - 7,0	Mrkva	5,7 - 7,0
Grašak	5,8 - 6,8	Lupina	5,5 - 7,0
Špinat	6,0 - 7,0	Soja	5,5 - 7,0
Djetelina	6,0 - 7,5	Zob	5,5 - 7,0
Suncokret	6,5 - 8,5	Rajčica	5,3 - 7,8



Slika 3. Kemijska fiksacija fosfora iz gnojiva u tlu

Na prostoru Republike Hrvatske problem salinizacije i/ili alkalizacije je ograničen na područje istočne Slavonije i Baranje, dolinu Neretve te uski obalni pojas Dalmacije i otoka. Premda kod nas u RH, zbog pretežitog utjecaja relativno humidne klime, ima malo zaslanjenih i alkalnih tala koja su uglavnom mozaično raspoređena unutar većih proizvodnih parcela, ali ima i većih kompleksa tako degradiranih površina (Slika 4.).

Lužnatost vode za navodnjavanje (*irigacija*) i *fertirigaciju* (navodnjavanje + gnojidba) izražava se u jedinicama RSC (*Residual Sodium Carbonate*;

ekvivalent količini kiseline potrebne za neutralizaciju lužnatosti izazvane kalcijevim i magnezijevim karbonatima i hidrogenkarbonatima). Kada je vrijednost RSC  $>2,5$  takvu je vodu rizično koristiti, kad je RSC 1,25 - 2,50, voda je potencijalno opasna za dulju uporabu, a ispod 1,25 pogodna je za navodnjavanje.



Slika 4. Solonjeci između Čelija i Bobote (foto: Vesna Vukadinović, 2015.)

Koncentracija otopljenih soli u vodi konvencionalno se utvrđuje mjerenjem EC, odnosno *električnog konduktiviteta* ili *električne provodljivosti tla* (EC; recipročna vrijednost specifičnog otpora u  $\Omega$ ). Kada vrijednosti EC prelazi  $4 \text{ dS m}^{-1}$ , tlo se smatra zaslanjenim, a iznad te vrijednosti tenzija vode je iznad granice njezine raspoloživosti ( $>15$  bara ili  $\sim 4,2$  pF jedinice), što zaustavlja usvajanje vode hranjivih tvari.

Uklanjanje suviška natrija iz slanih i alkaliziranih tala moguće je provesti melioracijskim dozama gipsa jer njegovom primjenom dolazi do zamjene natrijevih ( $\text{Na}^+$ ) kalcijevim ionima ( $\text{Ca}^{2+}$ ) na adsorpcijskom kompleksu tla pa se natrij ispire vodom iz tla. Gipsanje tla ne treba nipošto provesti „napamet“ već nakon analize tla kojom se mora utvrditi koliki je kapacitet tla za sorpciju kationa (KIK) i kolika je zastupljenost natrija na njemu. Često se pogrešno misli kako je gips pogodan i za kalcizaciju kiselih tala, međutim gips ( $\text{CaSO}_4$ ) može uklanjati kisele ione s adsorpcijskog kompleksa tla (npr.  $\text{H}^+$  i  $\text{Al}_3^+$ ), ali ne može neutralizirati kiselost.

U Osijeku, lipnja 2016.

Tekst je utemeljen na knjizi „Ishrana bilja“ i e-knjizi „Tlo, gnojidba i prinos“ autora Vladimira i Vesne Vukadinović.